

## 明 細 書

### 樹脂組成物及び樹脂成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及び樹脂成形体に関する。

### 背景技術

[0002] 現代社会においては、様々な樹脂が、化粧品の容器を含む様々な生活消費財の材料として使用されている。特に、地球的規模での環境問題を考慮し、近年では、生活消費財の材料として、自然環境の中で分解し得る樹脂である生分解性樹脂を利用することが、注目されている。このような生分解性樹脂は、加水分解、微生物又は酵素によって、最終的には、水及び二酸化炭素に分解されるため、生物濃縮及び環境ホルモン効果等を生じさせず、環境を汚染しない点で優れている。

[0003] しかしながら、一般に、樹脂のみを成形して得られる樹脂の成形体のガスバリア性は、不十分である。このため、化粧品の容器などのように、樹脂の成形体に液体や気体を保存するときには、成形体からの内容物の漏出や成形体における内容物の変質が生じる場合がある。また、生分解性樹脂の生分解速度は、必ずしも早くはない。

[0004] よって、樹脂の成形体のガスバリア性を向上させるために、また、生分解性樹脂の成形体の剛性を十分高く維持すると共に生分解速度を高めるために、粘土鉱物の陽イオンを有機イオンでイオン交換して得られる有機変性粘土鉱物を樹脂に添加した樹脂組成物が、樹脂の成形体に用いられている。ここで、多くの場合、粘土鉱物をイオン交換する有機イオンとしては、有機オニウムイオンが用いられる。

[0005] 例えば、ガスバリア性に優れた生分解性ポリエステル材料として、乳酸を主たる繰返し単位とするポリエステル及び膨潤性層状ケイ酸塩からなる生分解性ガスバリア材料が開示されている(特許文献1参照。)。ここで、膨潤性層状ケイ酸塩は、例えば、四つの互いに独立な、炭素数1〜30のアルキル基又はアルキレンオキシ基が窒素原子に結合している第四級アンモニウムイオンのような有機オニウムイオンで処理されたケイ酸塩である。

[0006] また、生分解性樹脂の成形体の剛性を十分高く維持すると共に生分解速度を高め

る生分解性樹脂組成物として、生分解性樹脂と、生分解性樹脂中に分散されている有機化剤により有機化された層状粘土鉱物とを含み、有機化された層状粘土鉱物の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下である生分解性樹脂組成物も開示されている(特許文献2参照)。ここで、有機化剤は、第一級、第二級、第三級、又は第四級アンモニウムイオンを含む有機アンモニウム化合物、有機ホスホニウム化合物、有機ピリジニウム化合物、及び有機スルホニウム化合物のような有機オニウム化合物である。

[0007] 一方、層状有機ケイ酸は、層状ポリケイ酸のシラノール基( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ )の酸素原子に、アルキル基を有するシリル基が結合した化合物であり、アルコールを選択的に吸着する多孔質の層状ポリケイ酸が開示されている(特許文献3参照)。この多孔質の層状ポリケイ酸においては、層状ポリケイ酸の層に、直鎖部分の炭素数が6から20のアルキル基1個及び1又は2個の水酸基を有するシリル基が結合している。

[0008] しかしながら、粘土鉱物の陽イオンを有機オニウムイオンでイオン交換して得られる有機変性粘土鉱物を樹脂に添加した樹脂組成物は、耐熱性が不十分である。すなわち、樹脂組成物を成形するために樹脂組成物を加熱すると、有機変性粘土鉱物が添加される樹脂の種類に関らず、樹脂組成物の色が、黄色に変色してしまう。

[0009] また、有機変性粘土鉱物が添加される樹脂が、ポリエステル系、ポリエステルアミド系、及びポリエステルカーボネート系などの樹脂である場合には、粘土鉱物の陽イオンを有機オニウムイオンでイオン交換して得られる有機変性粘土鉱物は、樹脂の加水分解を促進し、有機変性粘土鉱物及び樹脂を含む樹脂組成物から形成された成形体の剛性を低下させてしまう。

[0010] さらに、上記の有機変性粘土鉱物を含む樹脂組成物で形成された成形体に入れた内容物が変質する(内容物の臭いに変化する)場合もある。

特許文献1:特開2002-338796号公報

特許文献2:特開2001-089646号公報

特許文献3:特開2000-128521号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の一つの目的は、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂

組成物を提供することである。

- [0012] 本発明の別の目的は、加水分解を低減させ、内容物の変質を低減させた樹脂成形体を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

- [0013] 上記目的の一つは、樹脂及び置換又は無置換のアルキル基を有する置換シリル基が層状ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸を含む樹脂組成物によって達成される。

- [0014] また、上記目的の一つは、上記樹脂組成物を用いて成形された樹脂成形体によって達成される。

#### 発明の効果

- [0015] 本発明によれば、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。
- [0016] また、本発明によれば、加水分解を低減させ、内容物の変質を低減させた樹脂成形体を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0017] [図1A]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸の例を模式的に説明する図である。
- [図1B]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸の例を模式的に説明する図である。
- [図1C]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸の例を模式的に説明する図である。
- [図1D]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸の例を模式的に説明する図である。
- [図1E]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸の例を模式的に説明する図である。
- [図2A]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸を得るために用いるシラン化合物の例を示す図である。
- [図2B]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸を得るために用いるシラ

ン化合物の例を示す図である。

[図2C]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸を得るために用いるシラン化合物の例を示す図である。

[図2D]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸を得るために用いるシラン化合物の例を示す図である。

[図2E]本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸を得るために用いるシラン化合物の例を示す図である。

[図3]実施例で得られた本発明による樹脂組成物の電子顕微鏡写真である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0018] 次に、本発明の実施の形態を図面と共に説明する。

[0019] まず、本発明による樹脂組成物を説明する。本発明による樹脂組成物は、樹脂及び層状有機ケイ酸を含む。

[0020] ここで、本発明による樹脂組成物に含まれる樹脂としては、任意の樹脂を用いることができる。すなわち、本発明による樹脂組成物に含まれる樹脂は、生分解性樹脂であってもよく、また、非生分解性樹脂であってもよい。しかしながら、生分解性樹脂は、加水分解、微生物又は酵素によって、最終的には水及び二酸化炭素に分解されるため、生物濃縮及び環境ホルモン効果等を生じさせず、環境の汚染を低減することができるため、本発明による樹脂組成物に含まれる樹脂として、生分解性樹脂を用いることが好ましい。

[0021] 本発明による樹脂組成物に含まれる樹脂として用いられる生分解性樹脂は、微生物又は酵素によって分解若しくは低分子量化され得る樹脂であれば、特に制限されないが、ポリエステル系樹脂、ポリエステルアミド系樹脂、ポリエステルカーボネート系樹脂、多糖類(ポリサッカリド)、ポリペプチド、リグニン、及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0022] ここで、ポリエステル系樹脂は、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、及びネオペンチルグリコールなどのような少なくとも一種類のジオールとコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸及びこれらの無水物などのような少なくとも一種類の脂肪族ジカルボン酸と

の重縮合反応によって得られる脂肪族ポリエステル及び脂肪族ポリエステル共重合体、並びにこれらの混合物を含む。上記の脂肪族ポリエステルの例としては、ポリ(エチレンサクシネート)、ポリ(ブチレンサクシネート)、ポリ(ヘキサメチレンサクシネート)、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(ブチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(エチレンオキサレート)、ポリ(ブチレンオキサレート)、ポリ(ヘキサメチレンオキサレート)、ポリ(エチレンセバケート)、及びポリ(ブチレンセバケート)が挙げられる。上記脂肪族ポリエステル共重合体の例としては、ポリ(ブチレンサクシネート-co-ブチレンアジペート)が挙げられる。

- [0023] なお、ジオールに加えて、三個以上の水酸基を有するポリオールを用いてもよく、脂肪族ジカルボン酸に加えて、芳香族ジカルボン酸及び／又は三個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸を用いてもよい。ジオールと芳香族ジカルボン酸との重縮合反応によって得られるポリエステル系樹脂としては、ポリ(ブチレンサクシネート-co-ブチレンテレフタレート)及びポリ(ブチレンアジペート-co-ブチレンテレフタレート)が挙げられる。
- [0024] また、ポリエステル系樹脂は、ポリ(ヒドロキシ酸)及びこれらの共重合体も含む。ポリ(ヒドロキシ酸)の例としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)、ポリ( $\beta$ -プロピオラクトン)、ポリ( $\delta$ -バレロラクトン)、ポリ(3-ヒドロキシバリレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、及びポリ(3-ヒドロキシカプレーン)が挙げられる。
- [0025] また、多糖類としては、セルロース、ヘミセルロース、キチン、及びキトサンが挙げられる。これらの多糖類は、その分子の少なくとも一部が他の化学物質で置換された、また、その分子の少なくとも一部に他の化学物質が付加した多糖類の誘導体であってもよい。セルロースの誘導体としては、例えば、メチルセルロース、及びカルボキシメチルセルロースが挙げられる。
- [0026] また、ポリペプチドとしては、例えば、コラーゲン及びコラーゲン誘導体が挙げられる。
- [0027] また、リグニンとは、木化した植物体から得られるフェニルプロパン骨格の樹脂及びその誘導体であればよく、その単離方法には制限はない。
- [0028] なお、ポリエステル系樹脂、ポリエステルアミド系樹脂、ポリエステルカーボネート系

樹脂、多糖類(ポリサッカリド)、ポリペプチド、リグニン、及びこれらの誘導体を、単独で、又は組み合わせで用いてもよい。

[0029] 上記の生分解性樹脂の中で、ポリ乳酸は、その原料が植物(トウモロコシなど)由来の原料であり、入手が容易である。よって、樹脂成形体の材料としてポリ乳酸を用いれば、樹脂成形体を容易及び安価に製造することができる。また、ポリ乳酸は、透明性及び安定性の点でも優れている。

[0030] 本発明による樹脂組成物に含まれる樹脂として用いられる非生分解性樹脂としては、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン類、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ酢酸ビニル、及びポリスチレンのようなビニル重合体、ポリアミド、上記生分解性樹脂のポリエステル系樹脂を除くポリエステル、ポリカーボネート、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレン共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、ブタジエン/アクリロニトリル共重合体、及びエチレン/プロピレン/ジエン共重合体のようなビニル共重合体、天然ゴム、アクリルゴム、塩素化ブチルゴム、及び塩素化ポリエチレンのようなエラストマー又はこれらの無水マレイン酸等による酸変性物、スチレン/無水マレイン酸共重合体、スチレン/フェニルマレイミド共重合体、ポリアセタール、ポリスルホン、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、並びにポリアリレートなどが挙げられる。

[0031] 次に、本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸を説明する。層状有機ケイ酸においては、置換又は無置換のアルキル基を有する置換シリル基が、粘度鉱物の一種である層状ポリケイ酸に結合している。すなわち、層状有機ケイ酸は、置換又は無置換のアルキル基を有するシラン化合物でシリル化された層状ポリケイ酸である。なお、層状ポリケイ酸は、Si及びOが互いに結合することで形成される(組成式 $\text{SiO}_2$ )の複数の層の表面に、シラノール基( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ )を有する化合物である。これらのシラノール基は、層状ポリケイ酸の層の間にも存在することが好ましい。

[0032] これらの層状ポリケイ酸に含まれるシラノール基( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ )の酸素原子の少なくとも一つに、置換又は無置換のアルキル基を有する置換シリル基が結合する。ここで、置換シリル基とは、シリル基( $-\text{SiH}_3$ )の水素原子が、置換又は無置換のアルキル基

を含む特定の置換基で置換された有機基である。

[0033] この置換シリル基は、少なくとも一つ(1個以上3個以下)の置換又は無置換のアルキル基を有する。すなわち、シリル基の水素原子の少なくとも一つ(1個以上3個以下)は、置換又は無置換のアルキル基で置換されている。また、上記のアルキル基は、それぞれ、直鎖のアルキル基及び分岐のアルキル基のいずれであってもよい。具体的には、上記のアルキル基は、それぞれ、メチル基、及びエチル基、並びに直鎖及び分岐のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びイコシル基からなる群より選択される。さらに、上記のアルキル基は、置換基(原子団)を有してもよく、置換基(原子団)を有さなくてもよい。また、上記のアルキル基における置換基の位置は、任意の可能な位置であるが、好ましくは、そのアルキル基における置換シリル基のケイ素原子と反対側の末端である。

[0034] 一方、置換シリル基の置換又は無置換のアルキル基で置換されない水素原子は、それぞれ、水酸基、クロロ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基で置換されるか、又は上記の置換シリル基が結合しているシラノール基と隣接する別のシラノール基の酸素原子への単結合である。ここで、上記の置換シリル基が結合しているシラノール基と隣接する別のシラノール基とは、上記の置換シリル基が結合しているシラノール基以外の層状ポリケイ酸のシラノール基、及び別の置換シリル基のケイ素原子に結合する水酸基(別の置換シリル基に含まれるシラノール基)の両方を含む。

[0035] 層状有機ケイ酸においては、置換シリル基が、置換又は無置換のアルキル基を有するため、層状ポリケイ酸の層間間隔を広げることができ、樹脂における層状有機ケイ酸の層の分散性を高めることができる。その結果、樹脂組成物及び樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体のガスバリア性を高めることができる。また、本発明による樹脂組成物では、層状ポリケイ酸のシラノール基の酸素原子に、有機オニウムイオ

ンがイオン結合しているのではなく、置換シリル基が、共有結合している。このため、加熱により粘土鉱物から解離した有機オニウムイオンに起因すると考えられる樹脂組成物の色の変色を低減することができる。また、有機オニウムイオンを用いていないので、有機オニウムイオンを触媒とする樹脂の加水分解も低減することができ、さらに、粘土鉱物から解離した有機オニウムイオンに起因するものと思われる樹脂成形体の内容物の変質も抑制することができる。

[0036] また、置換シリル基が、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基を有する場合には、これらの置換基は、樹脂の高分子との親和性が高いため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入する効率を高めることができ、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性をより高めることができる。上述のように、上記の置換基は、置換シリル基の置換又は無置換のアルキル基で置換されない水素原子を置換していてもよい。

[0037] ここで、上記の置換又は無置換のアルキル基が、置換基を有するアルキル基である場合には、上記の置換基は、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される。上述したように、これらの置換基は、樹脂の高分子との親和性が高いため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入する効率を高めることができ、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性をより高めることができる。

[0038] 上記のアルキル基は、好ましくは、そのアルキル基における置換シリル基のケイ素原子と反対側の末端に結合する上記の置換基を有する(アルキル基の末端の炭素原子が置換基で置換される)。上記の置換又は無置換のアルキル基が、そのアルキル基における置換シリル基のケイ素原子と反対側の末端に結合する上記の置換基を有する場合には、置換基が、アルキル基によって遮蔽されず、樹脂の高分子が、置換基と相互作用する確率が高くなる。よって、置換基の樹脂の高分子に対する親和性を向上させることができ、樹脂における層状有機ケイ酸を、より効率良く分散させることができる。



- [0039] また、置換シリル基のケイ素原子に結合する個々の置換又は無置換のアルキル基に含まれる炭素原子の数は、好ましくは、3個以上18個以下である。
- [0040] ここで、上記のアルキル基に含まれる炭素原子の数が、3個より少ないと、置換シリル基に含まれるアルキル基の長さが短く、層状有機ケイ酸の層間間隔が十分に広がらない。このため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入することが困難になり、樹脂における層状有機ケイ酸の層の分散性が低下する。その結果、樹脂組成物及び樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体のガスバリア性が低下する。
- [0041] 一方、上記のアルキル基に含まれる炭素原子の数が、18個より多いと、置換シリル基に含まれるアルキル基の長さが長く、層状有機ケイ酸の層間の空間における置換シリル基によって占められる空間の割合が高くなる。このため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入することが困難になり、樹脂における層状有機ケイ酸の層の分散性が低下する。その結果、樹脂組成物及び樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体のガスバリア性が低下する。
- [0042] すなわち、上記アルキル基に含まれる炭素原子の数が、8個以上18個以下であることにより、樹脂を、効率良く層状有機ケイ酸の層間に侵入させ、樹脂における層状有機ケイ酸の層の分散性を高めることができる。
- [0043] また、上記の置換又は無置換のアルキル基が、置換基を有するアルキル基である場合に、上記のアルキル基は、そのアルキル基における置換シリル基のケイ素原子と反対側の末端に結合する以下に示す原子団を有していてもよい（アルキル基の末端の炭素原子が原子団に結合してもよい）。この場合には、原子団は、アミド結合、エステル結合、N-オキシメチレンアミノ基（ $-\text{OCH}_2\text{NH}-$ ）、及びN, N'-ジ（オキシメチレン）アミノ基（ $(-\text{OCH}_2)_2\text{N}-$ ）からなる群より選択される。これらの原子団は、樹脂の高分子との親和性が高いため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入する効率を高めることができ、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性をより高めることができる。
- [0044] 上記の置換又は無置換のアルキル基が、そのアルキル基における置換シリル基のケイ素原子と反対側の末端に結合する上記の原子団を有する場合には、原子団が、上記のアルキル基によって遮蔽されず、樹脂の高分子が、置換基と相互作用する確

率が高くなる。よって、置換基の樹脂の高分子に対する親和性を向上させることができ、樹脂における層状有機ケイ酸を、より効率良く分散させることができる。

[0045] また、上記原子団は、少なくとも一つ(1個以上2個以下)のさらなるアルキル基を有する。すなわち、原子団の原子価の少なくとも一つ(1個以上2個以下)は、さらなるアルキル基で置換される。なお、説明のために、置換シリル基のケイ素原子と結合すると共に上記の原子団を有するアルキル基を第一のアルキル基と呼び、置換シリル基のケイ素原子と結合しないで上記原子団に結合するアルキル基を第二のアルキル基と呼ぶことにする。

[0046] ここで、この第二のアルキル基は、第一のアルキル基と同様に、直鎖のアルキル基及び分岐のアルキル基のいずれであってもよい。具体的には、第二のアルキル基は、メチル基、及びエチル基、並びに直鎖及び分岐のプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、及びイコシル基からなる群より選択される。さらに、第二のアルキル基は、置換基を有してもよく、置換基を有さなくてもよい。また、第二のアルキル基における置換基の位置は、任意の可能な位置であるが、好ましくは、そのアルキル基における原子団と反対側の末端である。

[0047] なお、上記原子団における複数の原子価の各々は、第一のアルキル基及び第二のアルキル基のいずれに結合してもよい。

[0048] また、上記の第二のアルキル基が、置換基を有するアルキル基である場合には、上記の置換基は、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される。これらの置換基は、樹脂の高分子との親和性が高いため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入する効率を高めることができ、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性をより高めることができる。

[0049] 第二のアルキル基は、好ましくは、そのアルキル基における原子団と反対側の末端に結合する置換基を有する(第二のアルキル基の末端の炭素原子が置換基で置換される)。上記の第二のアルキル基が、そのアルキル基における原子団と反対側の末

端に結合する、上記の置換基を有する場合には、置換基が、アルキル基によって遮蔽されず、樹脂の高分子が、置換基と相互作用する確率が高くなる。よって、置換基の樹脂の高分子に対する親和性を向上させることができ、樹脂における層状有機ケイ酸を、より効率良く分散させることができる。

- [0050] よって、置換シリル基が、上記原子団及び上記置換基の両方を有する場合には、置換シリル基と樹脂の高分子との親和性が、さらに向上し、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入する効率をさらに高めることができ、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性は、より良好になる。
- [0051] また、第一のアルキル基に含まれる炭素原子の数及び第二のアルキル基に含まれる炭素原子の数の合計は、好ましくは、3個以上18個以下である。
- [0052] ここで、上記の第一及び第二のアルキル基に含まれる炭素原子の数の合計が、3個より少ないと、置換シリル基に含まれる炭素鎖の長さが短く、層状有機ケイ酸の層間間隔が十分に広がらない。このため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入することが困難になり、樹脂における層状有機ケイ酸の層の分散性が低下する。その結果、樹脂組成物及び樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体のガスバリア性が低下する。
- [0053] 一方、上記の第一及び第二のアルキル基に含まれる炭素原子の数の合計が、18個より多いと、置換シリル基に含まれる炭素鎖の長さが長く、層状有機ケイ酸の層間の空間における置換シリル基によって占められる空間の割合が高くなる。このため、樹脂の高分子が、層状有機ケイ酸の層間に侵入することが困難になり、樹脂における層状有機ケイ酸の層の分散性が低下する。その結果、樹脂組成物及び樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形体のガスバリア性が低下する。
- [0054] すなわち、上記の第一及び第二のアルキル基に含まれる炭素原子の数の合計が、8個以上18個以下であることにより、樹脂を、効率良く層状有機ケイ酸の層間に侵入させ、樹脂における層状有機ケイ酸の層の分散性を高めることができる。
- [0055] 次に、上述した層状有機ケイ酸の例を、図1A～図1Eを用いて説明する。
- [0056] 図1A～図1Eは、本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸の例を模式的に説明する図である。図1Aは、無置換のアルキル基を有する置換シリル基が層状

ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸の例を示す図であり、図1Bは、ケイ素原子に結合する置換基を有する置換シリル基が層状ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸の例を示す図であり、図1Cは、末端に置換基が結合したアルキル基を有する置換シリル基が層状ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸の例を示す図であり、図1Dは、原子団と結合する第一及び第二のアルキル基を有する置換シリル基が層状ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸の例を示す図であり、図1Eは、原子団と結合する第一のアルキル基並びにその原子団及び置換基と結合する第二のアルキル基を有する置換シリル基が層状ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸の例を示す図である。

[0057] 図1A～図1Eにおいては、層状ポリケイ酸は、 $\cdots\text{O}-\text{Si}-\text{O}\cdots$ で表され、置換シリル基で置換されたシラノール基が $\text{Si}-\text{O}-$ で表されている。

[0058] また、置換シリル基は、図1A、図1B、及び図1Cにおいては一つのアルキル基を有し、図1D及び図1Eにおいては、二つのアルキル基(第一及び第二のアルキル基)を有している。これらのアルキル基は、それぞれ、一つの折れ線で表され、折れ線の頂点が、メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )を表している。図1A～図1Eにおけるアルキル基は、それぞれ、直鎖のペンチル基を表す。なお、図1A～図1Eでは、置換シリル基のケイ素原子に結合する置換又は無置換のアルキル基の数は、一つであるが、本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸においては、置換シリル基のケイ素原子に結合する置換又は無置換のシリル基の数は、二つ又は三つであってもよい。

[0059] 一方、置換シリル基は、アルキル基以外の置換基 $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ を有し(図1B)では、 $\text{X}_1$ のみ有する)、置換基 $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ は、それぞれ、水酸基、クロロ基、メチル基、エチル基、メトキシ基、及びエトキシ基からなる群より選択される置換基で置換されるか、又は上記置換シリル基が結合しているシラノール基と隣接する(多くの場合、層状ポリケイ酸の)別のシラノール基の酸素原子への単結合である。

[0060] また、図1B、図1C、及び図1Eにおいては、置換シリル基のケイ素原子又は上記のアルキル基の末端の炭素原子が、置換基Aで置換されている。ここで、置換基Aは、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される。

[0061] さらに、図1D及び図1Eにおいては、置換シリル基のケイ素原子に結合する第一のアルキル基の末端の炭素原子には、原子団Bが結合しており、原子団Bは、アミド結合、エステル結合、N-オキシメチレンアミノ基、及びN, N'-ジ(オキシメチレン)アミノ基からなる群より選択される。原子団Bは、図1D及び図1Eでは、一つの置換又は無置換の第二のアルキル基を有するが、本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸においては、原子団Bによっては、置換シリル基は、原子団Bに結合する第二のアルキル基に加えて、原子団Bに結合する第三のアルキル基を有する場合もある。

[0062] 次に、本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸の製造方法を図2A～図2Eと共に説明する。

[0063] まず、市販の層状ポリケイ酸塩を入手するか又は層状ポリケイ酸塩を公知の方法で合成する。ここで、層状ポリケイ酸塩は、Si及びOが互いに結合して形成されている( $\text{SiO}_2$ )の複数の層間に、 $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ 基及び $\text{Na}^+$ 及び $\text{K}^+$ から選択される対イオンを有する化合物である。層状ポリケイ酸塩としては、具体的には、カネマイト( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5$ )、マカタイト( $\text{NaSi}_4\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、マガディアイト( $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、及びケニヤアイト( $\text{K}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )が挙げられる(xは、水和水の数である)。このうち、特に好適な層状ポリケイ酸塩は、マガディアイトである。

[0064] 次に、好ましくは、層状ポリケイ酸塩を、第四級アンモニウム塩( $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ )、アルキルアンモニウム塩( $\text{RNH}_3^+\text{X}^-$ )、及びアルキルホスホニウム塩( $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$ )からなる群より選択される塩と反応させ、層状ポリケイ酸塩における陽イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )を、第四級アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン、アルキルホスホニウムイオンからなる群より選択される有機オニウムイオンでイオン交換してもよい(なお、Rは、直鎖のアルキル基であり、Xは、ハロゲンである)。このように、層状ポリケイ酸塩における陽イオンを、上記のような有機オニウムイオンでイオン交換すると、層状ポリケイ酸塩の層間の間隔を増加させることができる。これにより、後述するシラン化合物の層状ポリケイ酸塩に対する反応を促進することができる。なお、本発明による層状有機ケイ酸の製造方法においては、層状ポリケイ酸塩の陽イオンを、第四級アンモニウム塩であるアルキルトリメチルアンモニウム＝ハリドでイオン交換することが好ましい。このアルキ

ルトリメチルアンモニウム＝ハリドに由来するアルキルトリメチルアンモニウムイオンは、窒素原子に結合する3つの短いメチル基及び1つの長いアルキル基を有するため、1つの長いアルキル基で層状ポリケイ酸塩の層間の間隔を増加させると共に、他の3つのメチル基は、アルキルトリメチルアンモニウムイオンによるイオン交換及びシラン化合物との反応を妨げない。また、上記の塩は、市販の製品を利用することができる。

[0065] 次に、(上記有機オニウムイオンでイオン交換した)層状ポリケイ酸塩を、適切なシラン化合物でシリル化して層状有機ケイ酸を得る。ここで、層状ポリケイ酸塩の陽イオンを上記有機オニウムイオンでイオン交換した場合には、層状ポリケイ酸塩に含まれた上記有機オニウムイオンは、用いるシラン化合物に由来するシリル基で、実質的に全て置換される。図2A～図2Eは、本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸を得るために用いるシラン化合物、すなわち、(有機オニウムイオンでイオン交換した)層状ポリケイ酸塩をシリル化するシラン化合物の例を示す。具体的には、図2A～図2Eに示すシラン化合物は、それぞれ、図1A～図1Eに示す層状有機ケイ酸を得るために使用される。ここで、図2における折れ線、A、B、 $X_1$ 及び $X_2$ は、図1に示すものと同じである。また、 $X_3$ は、 $X_1$ 及び $X_2$ と同様に、水酸基、クロロ基、メチル基、エチル基、メキシ基、及びエトキシ基からなる群より選択される。このようなシラン化合物は、市販の製品を入手するか、又は公知の方法によって合成することができる。

[0066] 本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸は、上述のようなシラン化合物で、(有機オニウムイオンでイオン交換された)層状ポリケイ酸塩の $\text{Si}-\text{O}^-$ 基をシリル化することによって得られる。(有機オニウムイオンでイオン交換された)層状ポリケイ酸塩の $\text{Si}-\text{O}^-$ 基をシリル化は、上述のようなシラン化合物のケイ素原子に結合する、水酸基、クロロ基、メチル基、エチル基、メキシ基、及びエトキシ基からなる群より選択される置換基 $X_1$ 、 $X_2$ 、及び $X_3$ が、 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基に対して高い反応性を有することを利用して、行われる。すなわち、上述のようなシラン化合物のケイ素原子に結合する置換基 $X_1$ 、 $X_2$ 、及び $X_3$ の少なくとも一つ(1個以上3個以下)が、取り除かれて、 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基の酸素原子に結合することによって、 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基のシリル化が達成される。ここで、 $\text{Si}-\text{O}^-$ 基の酸素原子に結合しなかった、シラン化合物のケイ素原子に結合する置換基

$X_1$ 、 $X_2$ 、及び $X_3$ は、未反応のまま残留するか、又は水で処理されて水酸基に変化する。

[0067] 本発明による樹脂組成物における樹脂に対する層状有機ケイ酸の割合は、0.1質量%以上20質量%以下であり、好ましくは、0.5質量%以上10質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以上7質量%以下である。樹脂に対する層状有機ケイ酸の割合が、0.1質量%未満であると、樹脂成形体のガスバリア性が不十分である。一方、樹脂に対する層状有機ケイ酸の割合が、20質量%を超えると、樹脂組成物のコストが高くなる。

[0068] また、本発明による樹脂組成物は、樹脂及び層状有機ケイ酸以外に、本発明による樹脂組成物及び樹脂成形体の特性を損なわない限り、通常用いられる添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、結晶化促進剤、末端封鎖剤、及び充填剤等を含んでもよい。これらの添加剤の一種類を単独で使用してもよく、又はこれらの添加剤の二種類以上を併用して使用してもよい。具体的には、酸化防止剤としては、p-tert-ブチルヒドロキシトルエン及びp-tert-ブチルヒドロキシアニソールのようなヒンダードフェノール系酸化防止剤；熱安定剤としては、トリフェニルホスファイト、トリラウリルホスファイト、及びトリスノリルフェニルホスファイト等；紫外線吸収剤としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、及び2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン等；滑剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、及びパルミチン酸ナトリウム等；帯電防止剤としては、N, N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアミン、アルキルアリースルホネート、及びアルキルスルホネート等；難燃剤としては、ヘキサブロモシクロドデカン、トリス-(2, 3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等；結晶化促進剤としては、タルク、ボロンナイトライト、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(トランスシクロヘキサジメタノールテレフタレート)等；末端封鎖剤としては、1, 3-ジイソプロピルカルボジイミド、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のエポ

キシ化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等；無機充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン、タルク、マイカ、硫酸バリウム、及びアルミナ等；有機充填剤としては、木粉、もみがら、新聞紙等の古紙、各種デンプン（アルファ化しされたデンプン等を含む）、及びセルロース等が挙げられる。各添加剤として列挙した上記化合物の一種類を単独で使用してもよく、各添加剤として列挙した上記化合物の二種類以上を併用してもよい。

[0069] 次に、本発明による樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明による樹脂組成物は、所望の樹脂、所望の層状有機ケイ酸、及び必要に応じて添加剤を、所定の割合で、溶融混練することで得ることができる。この溶融混練は、樹脂の融点又は軟化点以上の温度に加熱することで行われる。溶融混練は、実際には、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、及びブラベンダー等の一般的な混練機を用いて行えばよいが、加熱時にせん断力を加えて層状有機ケイ酸を樹脂に均一に分散させるためには、二軸押出機を用いることが好ましい。また、本発明による樹脂組成物に関して、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性は、電子顕微鏡を用いた樹脂組成物の観察により確認することができる。

[0070] また、本発明による樹脂組成物は、公知の層間重合法によっても製造することができる。すなわち、所望の樹脂を形成し得るモノマー、及び所望の層状有機ケイ酸を、所定の割合で混合し、適当な触媒の存在下で、加熱などの方法により、上記のモノマーを重合させる。このように上記のモノマーを重合させて所望の樹脂を形成させることにより、所望の樹脂に所望の層状有機ケイ酸が分散した樹脂組成物を得ることができる。

[0071] 例えば、ポリ乳酸に層状有機ケイ酸が分散した樹脂組成物を層間重合法によって製造する場合には、ポリ乳酸のモノマーとしての乳酸の二量体であるラクチドに、層状有機ケイ酸を混合し、その混合物に、重合触媒としての微量のオクチル酸スズを添加する。その後、ラクチド、層状有機ケイ酸、及びオクチル酸スズの混合物を、160℃程度の温度で加熱することにより、ラクチドを重合させてポリ乳酸を形成し、ポリ乳酸に層状有機ケイ酸が分散した樹脂組成物を得ることができる。なお、本発明による樹脂組成物に含まれる層状有機ケイ酸は、アンモニウムイオンを含まないため、触媒の



オクチル酸スズの活性を低下させない。このため、本発明によるポリ乳酸及び層状有機ケイ酸を含む樹脂組成物の製造方法として、層間重合法を好適に使用することができる。

[0072] 次に、本発明による樹脂成形体を簡単に説明する。本発明による樹脂成形体は、公知の射出成形、ブロー成形、押出成形、真空成形、圧空成形、及びインフレーション成形の少なくとも一種の成形方法によって、本発明による樹脂組成物を成形することで得られる。

[0073] 本発明による樹脂成形体は、化粧品用の容器を含む生活消費財及びその他の耐久素材として広く使用することができる。本発明による樹脂成形体の具体例は、例えば、射出成形体としては、生活雑貨、包装容器、及び電気電子機器筐体；ブロー成形体としては、飲料又は化粧品などの流動体の容器、食品又は薬品の容器、及び燃料等のタンク類；押出成形体としては、深絞り成形用原反シート、バッチ式発泡用原反シート、クレジットカード等のカード類、下敷き、クリアファイルのような包装用又は農業若しくは工業用のフィルム及びシート、並びにストロー及び農業若しくは園芸用硬質パイプ等のパイプ類；真空成形体又は圧空成形体としては、生鮮食品のトレー、インスタント食品容器、ファーストフード容器、及び弁当箱等などの食品容器、商品陳列用のプリスターパック容器、並びに薬品用のプレススルーパック容器が挙げられる。

## 実施例 1

[0074] (実施例)

層状ポリケイ酸塩のマガディアイトに、シラン化合物のドデシルトリクロロシランを反応させて、シリル化した層状ポリケイ酸塩を得た。このシリル化した層状ポリケイ酸を、水で処理することで、層状ポリケイ酸塩のシラノール基に結合したドデシル基を有するシリル基に残留するクロロ基を水酸基に変換し、層状有機ケイ酸の生成物を得た。この層状有機ケイ酸の生成物は、マガディアイトの層間に存在するシラノール基の酸素原子に、ドデシル基を有するシリル基が結合した層状有機ケイ酸である。得られた層状有機ケイ酸の生成物を、樹脂であるポリ乳酸に添加し、熔融混練を用いて、樹脂組成物を得た（以下、シリル化クレイ組成物と呼ぶ）。なお、樹脂組成物における層

状有機ケイ酸の含有量は、4質量%であった。

[0075] 次に、得られたシリル化クレイ組成物を電子顕微鏡で観察した。図3は、得られた層状有機ケイ酸(シリル化クレイ組成物)の電子顕微鏡写真である。図3に示すように、得られたシリル化クレイ組成物においては、 $1\mu\text{m}$ よりも小さい(ナノメートルサイズの)層状有機ケイ酸が、ポリ乳酸中に均一に分散しており、得られたシリル化クレイ組成物が、ポリマーナノコンポジットであることを確認することができた。

[0076] 次に、シリル化クレイ組成物の機械的特性としての弾性率を測定した。その結果、シリル化クレイ組成物の弾性率は、 $1.7 \times 10^9 \text{Pa}$ であった。

[0077] また、シリル化クレイ組成物のガスバリア性としての酸素透過度を測定した。その結果、シリル化クレイ組成物の酸素透過度は、 $92 \text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{時間} \cdot \text{atm}$ であった。

[0078] さらに、シリル化クレイ組成物の色を目視で評価した。その結果、シリル化クレイ組成物及びポリ乳酸の色は、無色透明であった。また、シリル化クレイ組成物の黄色度指数を、色差計を用いて測定した。その結果、シリル化クレイ組成物の黄色度指数は、14であった。なお、黄色度指数は、黄色度指数の数字が小さいほど、白色に近く、黄色度指数の数字が大きいほど、黄色味を帯びていることを意味する。

[0079] 最後に、シリル化クレイ組成物の加水分解速度を以下のようにして測定した。まず、シリル化クレイ組成物を熱プレスして、シリル化クレイ組成物のペレットを作製し、ペレットの質量を測定した。次に、このシリル化クレイ組成物のペレットを、 $50^\circ\text{C}$ の水に10日間浸漬させた。なお、水の容積は、ペレットの容積の10倍に相当した。その後、シリル化クレイ組成物のペレットを水から取り出して乾燥させ、残存したシリル化クレイ組成物のペレットの質量を測定した。水中に浸漬する前後のペレットの質量比を求めると、10日間の水中への浸漬で残存したシリル化クレイ組成物の質量の割合は、93質量%であった。

[0080] (比較例1)

次に、得られたシリル化クレイ組成物に対する比較例として、層状有機ケイ酸を含有しないポリ乳酸を用意し、実施例と同様の試験を行った。

[0081] まず、ポリ乳酸の弾性率は、 $1.3 \times 10^9 \text{Pa}$ であり、ポリ乳酸の酸素透過度は、 $200 \text{cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{時間} \cdot \text{atm}$ であった。また、ポリ乳酸の色を目視で評価した結果、ポリ乳

酸の色は、無色透明であった。次に、ポリ乳酸の黄色度指数を、色差計を用いて測定し、ポリ乳酸の黄色度指数11を得た。

[0082] (比較例2)

次に、得られたシリル化クレイ組成物に対する比較例として、粘土鉱物の陽イオンを第四級アンモニウムイオンでイオン交換した有機変性粘土鉱物を、ポリ乳酸に溶融混練して得られた樹脂組成物(以下、アンモニウム塩クレイ組成物と呼ぶ)を用意した。具体的には、この有機変性粘土鉱物は、コープケミカルより入手可能な合成マイカ(フッ素マイカ、商品名ME100)の無機陽イオンを、ドデシル=ビス(ヒドロキシエチル)=メチルアンモニウムイオンを含む塩(ライオンアクゾより入手可能な商品名エンカードC12)を用いてイオン交換することで得られた有機変性粘土鉱物である。

[0083] 次に、上記のアンモニウム塩クレイ組成物に対して実施例と同様の試験を行った。

[0084] まず、アンモニウム塩クレイ組成物の弾性率は、 $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ であり、アンモニウム塩クレイ組成物の酸素透過度 $89 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ 時間} \cdot \text{atm}$ であった。また、アンモニウム塩クレイ組成物の色を目視で評価した結果、アンモニウム塩クレイ組成物の色は、黄色であった。次に、アンモニウム塩クレイ組成物の黄色度指数を、色差計を用いて測定し、アンモニウム塩クレイ組成物の黄色度指数20を得た。さらに、アンモニウム塩クレイ組成物の加水分解速度を、実施例と同様にして測定した。水中に浸漬する前後におけるアンモニウム塩クレイ組成物のペレットの質量比を求めると、10日間の水への浸漬で残存したアンモニウム塩クレイ組成物の質量の割合は、76質量%であった。

[0085] 以上より、シリル化クレイ組成物の機械的特性としての弾性率を、ポリ乳酸の弾性率及びアンモニウム塩クレイ組成物の弾性率と比較すると、シリル化クレイ組成物の弾性率は、ポリ乳酸の弾性率及びアンモニウム塩クレイ組成物の弾性率よりも大きかった。よって、得られたシリル化クレイ組成物は、ポリ乳酸及びアンモニウム塩クレイ組成物と比較して、優れた機械的特性を有することが確認された。

[0086] 次に、シリル化クレイ組成物のガスバリア性としての酸素透過度を、ポリ乳酸の酸素透過度及びアンモニウム塩クレイ組成物の酸素透過度と比較すると、シリル化クレイ組成物の酸素透過度は、ポリ乳酸の酸素透過度よりも著しく小さく、また、アンモニウ

ム塩クレイ組成物の酸素透過度と同程度であった。よって、シリル化クレイ組成物のガスバリア性は、ポリ乳酸のガスバリア性と比較して著しく高く、また、アンモニウム塩クレイ組成物のガスバリア性とほぼ同等であることが確認された。

[0087] 次に、シリル化クレイ組成物、ポリ乳酸、及びアンモニウム塩クレイ組成物の色を目視で評価した結果を比較すると、アンモニウム塩クレイ組成物の色は、黄色であったが、シリル化クレイ組成物及びポリ乳酸の色は、無色透明であった。また、シリル化クレイ組成物、ポリ乳酸、及びアンモニウム塩クレイ組成物の黄色度指数を、色差計を用いて測定した結果を比較すると、シリル化クレイ組成物の黄色度指数は、アンモニウム塩クレイ組成物の黄色度指数よりも著しく小さく、また、ポリ乳酸の黄色度指数に近かった。よって、シリル化クレイ組成物は、黄色のアンモニウム塩クレイ組成物と異なり、黄色味が少なく、ポリ乳酸の色に近いことを確認することができた。

[0088] 次に、シリル化クレイ組成物の加水分解速度を、アンモニウム塩クレイ組成物の加水分解速度と比較すると、10日間の水中への浸漬で残存したシリル化クレイ組成物の質量の割合は、10日間の水中への浸漬で残存したアンモニウム塩クレイ組成物の質量の割合よりも著しく高かった。よって、シリル化クレイ組成物の加水分解速度は、アンモニウム塩クレイ組成物の加水分解速度と比較して、著しく遅く、シリル化クレイ組成物の加水分解は、アンモニウム塩クレイ組成物と比較して低減されることを確認することができた。

[0089] 以上、本発明の実施の形態及び実施例を具体的に説明してきたが、本発明は、これらの実施の形態及び実施例に限定されるものではなく、これら本発明の実施の形態及び実施例を、本発明の主旨及び範囲を逸脱することなく、変更又は変形することができる。

[0090] (付記)

本発明の第1の態様は、樹脂組成物において、樹脂及び置換又は無置換のアルキル基を有する置換シリル基が層状ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸を含むことを特徴とする。本発明の第1の態様によれば、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0091] 本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様に係る樹脂組成物において、前記置

換シリル基は、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基を有することを特徴とする。本発明の第2の態様によれば、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性を高め、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0092] 本発明の第3の態様は、本発明の第1の態様に係る樹脂組成物において、前記置換又は無置換のアルキル基が、置換のアルキル基である場合であって、前記置換のアルキル基は、前記アルキル基の末端に結合する、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基を有することを特徴とする。本発明の第3の態様によれば、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性をさらに高め、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0093] 本発明の第4の態様は、本発明の第1乃至第3の態様の一つに係る樹脂組成物において、前記アルキル基に含まれる炭素原子の数は、3個以上18個以下であることを特徴とする。本発明の第4の態様によれば、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性を良好に調整し、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0094] 本発明の第5の態様は、本発明の第1の態様に係る樹脂組成物において、前記置換又は無置換のアルキル基が、置換の第一のアルキル基である場合であって、前記置換の第一のアルキル基は、前記第一のアルキル基の末端に結合する、アミド結合、エステル結合、N-オキシメチレンアミノ基、及びN, N'-ジ(オキシメチレン)アミノ基からなる群より選択される原子団を有し、前記原子団は、置換又は無置換の第二のアルキル基を有することを特徴とする。本発明の第5の態様によれば、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性を高め、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0095] 本発明の第6の態様は、本発明の第5の態様に係る樹脂組成物において、前記置換又は無置換の第二のアルキル基が、置換の第二のアルキル基である場合であっ

て、前記置換の第二のアルキル基は、前記第二のアルキル基の末端に結合する、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基を有することを特徴とする。本発明の第6の態様によれば、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性をさらに高め、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0096] 本発明の第7の態様は、本発明の第5又は第6の態様に係る樹脂組成物において、前記第一のアルキル基に含まれる炭素原子の数及び前記第二のアルキル基に含まれる炭素原子の数の合計は、3個以上18個以下であることを特徴とする。本発明の第7の態様によれば、樹脂における層状有機ケイ酸の分散性を良好に調整し、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0097] 本発明の第8の態様は、本発明の第1乃至第7の態様の一つに係る樹脂組成物において、前記樹脂は、生分解性樹脂であることを特徴とする。本発明の第8の態様によれば、環境の汚染を低減させた樹脂組成物を提供することができる。

[0098] 本発明の第9の態様は、本発明の第1乃至第7の態様の一つに係る樹脂組成物において、前記生分解性樹脂は、ポリ乳酸であることを特徴とする。本発明の第9の態様によれば、樹脂組成物をより容易に調製することができる。

[0099] 本発明の第10の態様の発明は、樹脂成形体において、本発明の第1乃至第9の態様の一つに係る樹脂組成物を用いて成形されたことを特徴とする。本発明の第10の態様によれば、加水分解を低減させ、内容物の変質を低減させた樹脂成形体を提供することができる。

### 産業上の利用可能性

[0100] 本発明は、加水分解を低減させ、加熱の際の変色を低減させた樹脂組成物、並びに加水分解を低減させ、内容物の変質を低減させた樹脂成形体に適用することができる。

## 請求の範囲

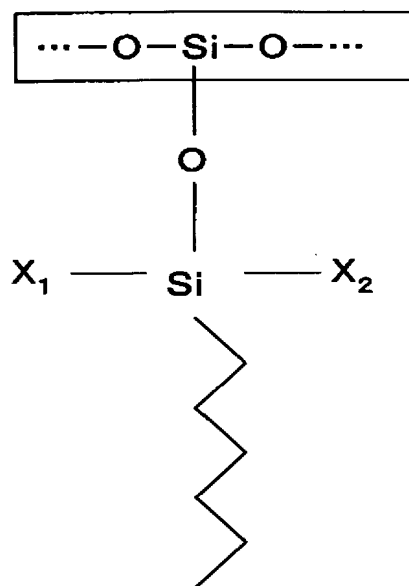
- [1] 樹脂及び置換又は無置換のアルキル基を有する置換シリル基が層状ポリケイ酸に結合した層状有機ケイ酸を含むことを特徴とする樹脂組成物。
- [2] 前記置換シリル基は、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基を有することを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
- [3] 前記置換又は無置換のアルキル基が、置換のアルキル基である場合であって、  
前記置換のアルキル基は、前記アルキル基の末端に結合する、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基を有することを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
- [4] 前記アルキル基に含まれる炭素原子の数は、3個以上18個以下であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
- [5] 前記置換又は無置換のアルキル基が、置換の第一のアルキル基である場合であって、  
前記置換の第一のアルキル基は、前記第一のアルキル基の末端に結合する、アミド結合、エステル結合、N-オキシメチレンアミノ基、及びN, N'-ジ(オキシメチレン)アミノ基からなる群より選択される原子団を有し、  
前記原子団は、置換又は無置換の第二のアルキル基を有することを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
- [6] 前記置換又は無置換の第二のアルキル基が、置換の第二のアルキル基である場合であって、  
前記置換の第二のアルキル基は、前記第二のアルキル基の末端に結合する、アミノ基、エポキシエチル基、エポキシエチルオキシ基、ビニル基、イソプロペニル基、1-フェニルビニル基、4-ビニルフェニル基、イソシアネート基、及び水酸基からなる群より選択される置換基を有することを特徴とする請求項5記載の樹脂組成物。
- [7] 前記第一のアルキル基に含まれる炭素原子の数及び前記第二のアルキル基に含

まれる炭素原子の数の合計は、3個以上18個以下であることを特徴とする請求項5記載の樹脂組成物。

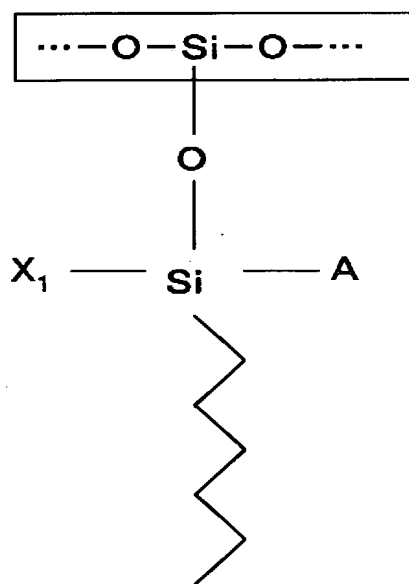
- [8] 前記樹脂は、生分解性樹脂であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。
- [9] 前記生分解性樹脂は、ポリ乳酸であることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。  
。
- [10] 請求項1記載の樹脂組成物を用いて成形されたことを特徴とする樹脂成形体。



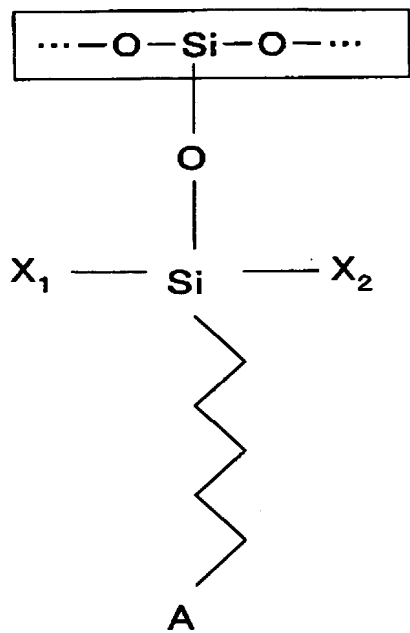
[図1A]



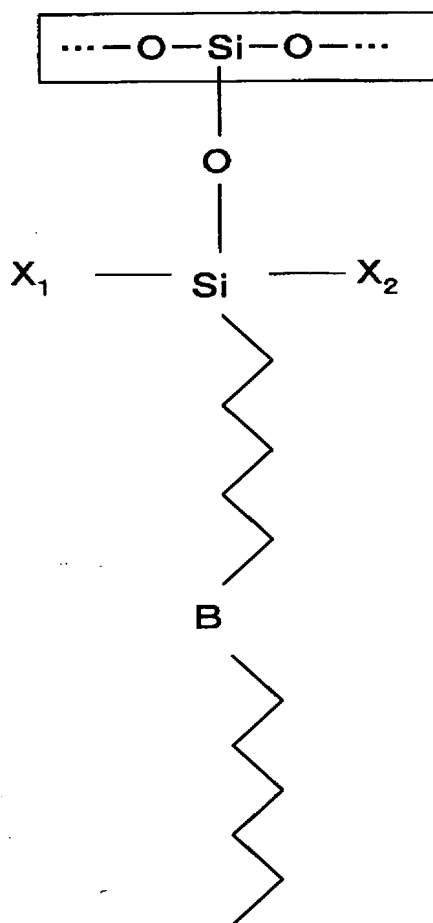
[図1B]



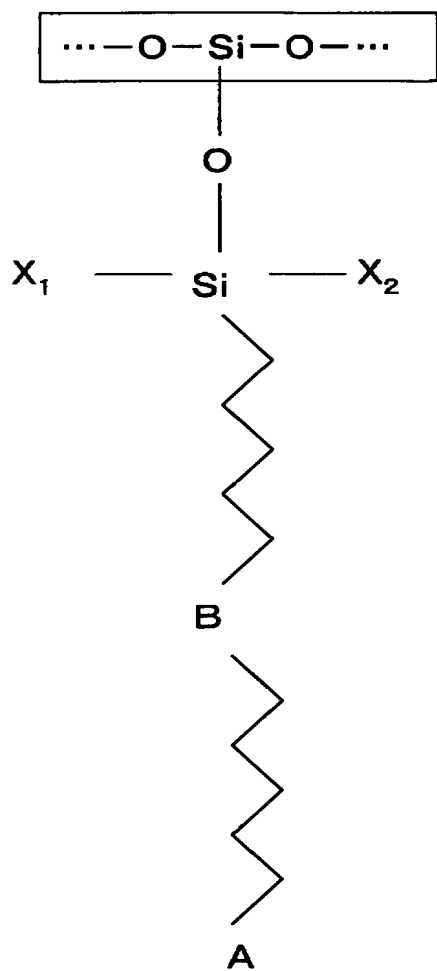
[図1C]



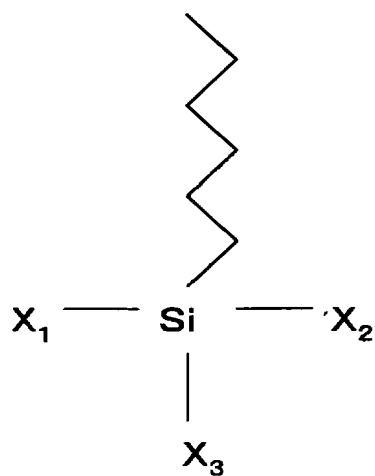
[図1D]



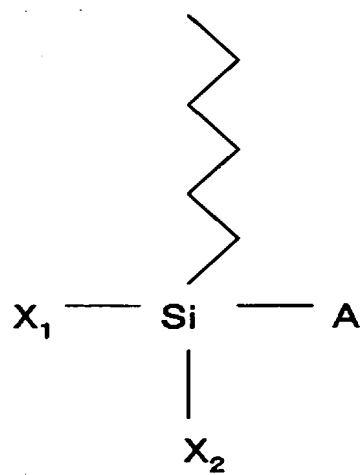
[図1E]



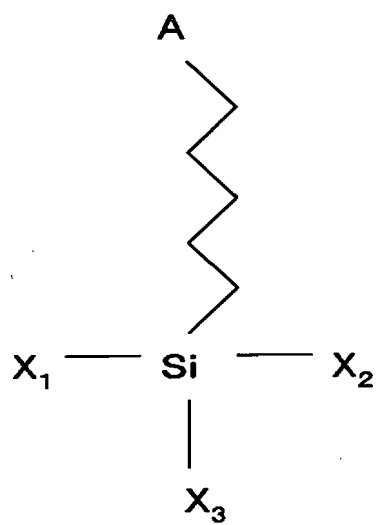
[図2A]



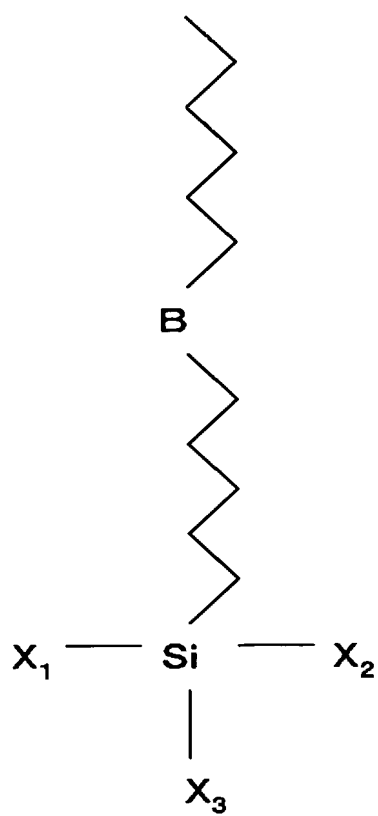
[図2B]



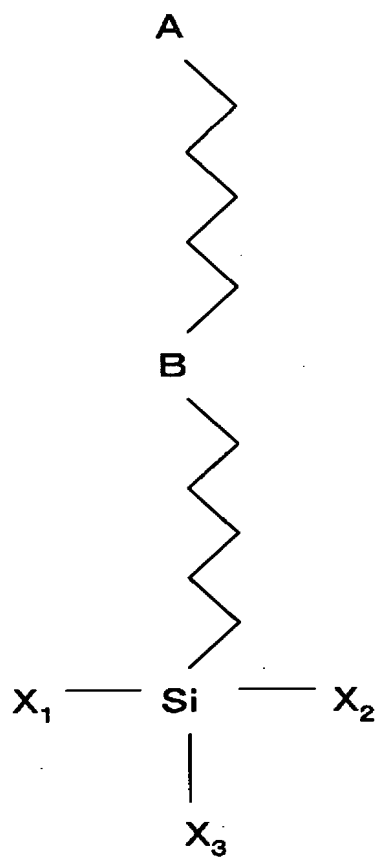
[図2C]



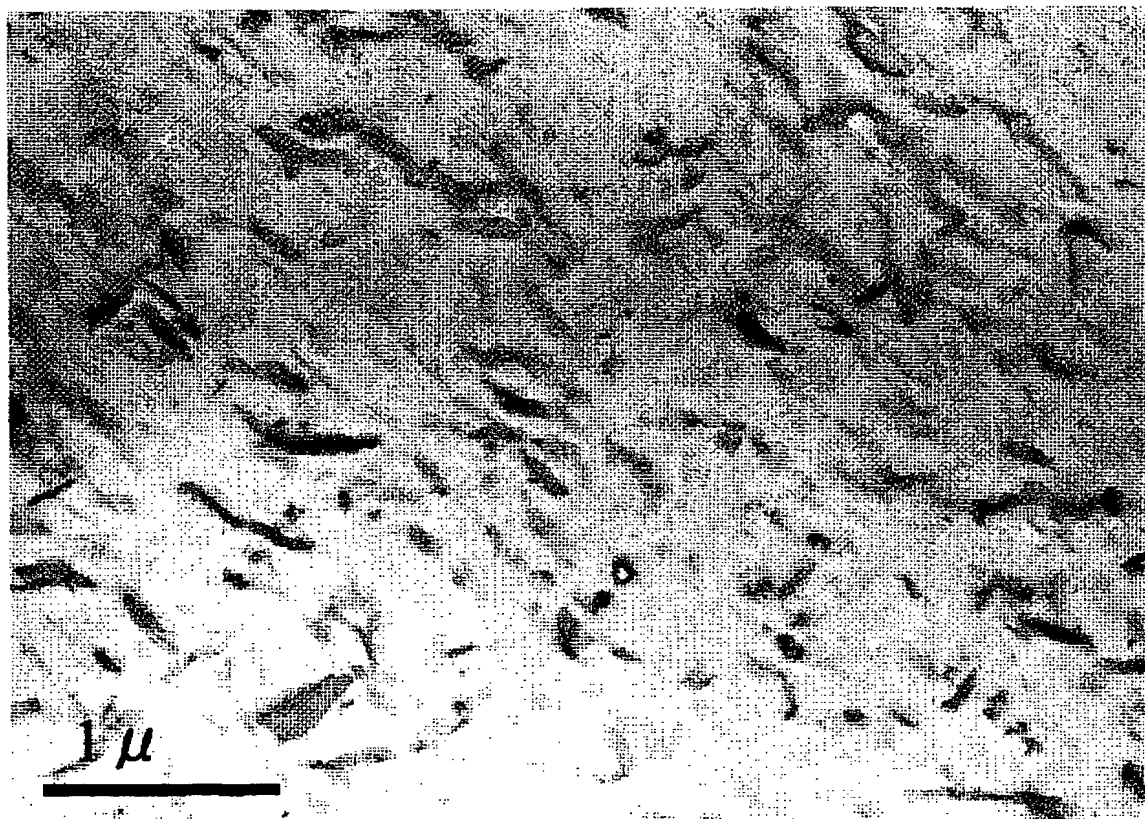
[図2D]



[図2E]



[3]



BEST AVAILABLE COPY



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017294

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L101/00, C08K9/06, C08L101/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2005-68262 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Claims; Par. Nos. [0002] to [0003], [0015] to [0018]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 10
X	JP 2003-113326 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims; Par. Nos. [0028] to [0036], [0043] to [0045]; examples (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
17 March, 2005 (17.03.05)

Date of mailing of the international search report  
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017294

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-348414 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. Nos. [0008] to [0009]; examples (Family: none)	1-7,10
X	JP 2000-355640 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 26 December, 2000 (26.12.00), Claims; Par. Nos. [0021] to [0028]; examples & EP 1193290 A1 & WO 00/61676 A1	1-7,10
X	WO 2002/79275 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 10 October, 2002 (10.10.02), Claims; page 10, line 22 to page 12, line 8; examples & US 2004/97366 A1	1-7,10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08L101/00, C08K9/06, C08L101/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG), JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	J P 2005-68262 A (出光石油化学株式会社) 2005.03.17, 特許請求の範囲, 【0002】～【0003】, 【0015】～【0018】, 実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 10
X	J P 2003-113326 A (積水化学工業株式会社) 2003.04.18, 特許請求の範囲, 【0028】～【0036】, 【0043】～【0045】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
X	J P 2002-348414 A (出光石油化学株式会社) 2002.12.04, 特許請求の範囲, 【0008】～【000	1-7, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.03.2005

国際調査報告の発送日

05.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区鍛冶町三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 良宏

4 J

8830

電話番号 03-3581-1101 内線 6829

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	9】 , 実施例 (ファミリーなし)	
X	JP 2000-355640 A (積水化学工業株式会社) 2000.12.26, 特許請求の範囲, 【0021】 ~ 【0028】 , 実施例 & EP 1193290 A1 & WO 00/61676 A1	1-7, 10
X	WO 2002/79275 A (出光石油化学株式会社) 2002.10.10, 特許請求の範囲, 第10頁第22行目 ~ 第12頁第8行目, 実施例 & US2004/97366 A1	1-7, 10